# Die Elektrolyse der $\gamma,\delta$-Hexensäure, der $\beta,\gamma$-Hexensäure und des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethyl-esters

Verkürzte Fassung der

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Theodor Holbro
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0107

# Die Elektrolyse der $\gamma,\delta$-Hexensäure, der $\beta,\gamma$-Hexensäure und des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethyl-esters

---

Verkürzte Fassung der

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Theodor Holbro
aus Basel

---

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 2. November 1937.

Prof. Dr. *H. Zickendraht*,
Dekan.

Herrn *Theodor Holbro* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 2. November 1937 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Die Elektrolyse der γ,δ-Hexensäure, der β,γ-Hexensäure und des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethyl-esters*"

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XX, Fasciculus Secundus, 1937 und Volumen XXI, Fasciculus Primus, 1938.

MEINEN ELTERN

## Die Elektrolyse der $\gamma,\delta$- und der $\beta,\gamma$-Hexensäure.

### *1. Einleitung.*

*Julius Petersen*[1]) hat festgestellt, dass bei der Elektrolyse der niedrig-molekularen, $\alpha,\beta$-ungesättigten Fettsäuren (Acrylsäure, Crotonsäure) keine *Kolbe*'sche Synthese eintritt, während andrerseits bei $\iota,\varkappa$-Undecylensäure (Undecen-(1)-säure-(11)) und bei Ölsäure (Octadecen-(9)-säure(1)), bei denen die Doppelbindung weit von der Carboxylgruppe entfernt liegt, die elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese mit gleich guter Ausbeute verläuft wie bei den gesättigten Fettsäuren.

Neuere Versuche von *P. Karrer* und *M. Stoll*[2]) mit den Estersäuren der Fumarsäure und Muconsäure führen zum Schluss, dass auch die mit der *Kolbe*'schen Synthese nahe verwandte *Brown-Walker*'sche Synthese[3]) mit den Halbestern $\alpha,\beta$-ungesättigter zweibasischer Säuren nicht durchführbar ist.

Es erhob sich damit die Frage, ob die Nachbarschaft der Doppelbindung zur Carboxylgruppe massgebend ist für den Misserfolg der Elektrosynthese bei ungesättigten Säuren. Wir haben darum zwei ungesättigte Säuren mit etwas weiter zurückliegender Doppelbindung der Elektrolyse unterworfen, nämlich die $\gamma,\delta$-Hexensäure (Hexen-(2)-säure-(6)) und die $\beta,\gamma$-Hexensäure (Hexen-(3)-säure-(6)).

### A. $\gamma,\delta$-Hexensäure.

### *2. Darstellung des Ausgangsmaterials.*

Acetoglutarsäure-ester (I), gewonnen nach *W. H. Perkin jr.* und *J. L. Simonsen*[4]) durch Einwirkung von Natrium-acetessigester auf $\beta$-Jodpropionsäure-ester in der Kälte, Sdp.$_{11\ mm}$ 150—151°, wurde nach *F. Fichter*[5]) in alkoholisch-wässriger Lösung mit Natriumamalgam reduziert. Versuche mit nach *R. Willstätter*[6]) dargestelltem reinstem Natriumamalgam ergaben keine Verbesserung der Ausbeute; die elektrochemische Reduktion an einer Quecksilberkathode verlief weniger vorteilhaft wegen Verlusten durch Nebenreaktionen und durch Diffusion in den Anodenraum.

[1]) Z. El. Ch. **18**, 710 (1912).

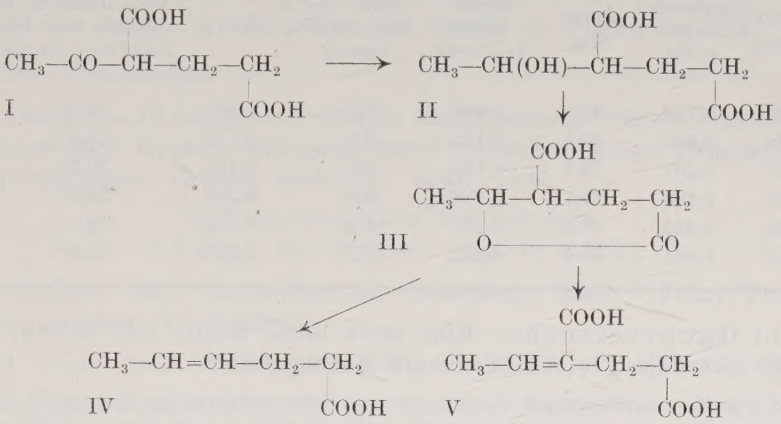
[2]) Helv. **14**, 1189 (1931).

[3]) Dass die Salze der Mono-ester von Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure und Allyl-malonsäure zu dieser Synthese unfähig sind, haben schon *A. Crum Brown* und *J. Walker* festgestellt, A. **274**, 66 (1893).

[4]) Soc. **91**, 1740 (1907).

[5]) B. **29**, 2367 (1896). [6]) B. **61**, 871 (1928).

Die Reduktionsflüssigkeit wurde eingeengt, mit konz. Salzsäure stark angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpft. Das so gewonnene syrupöse Gemisch von 3-Methylsäure-hexanol-(2)-säure-(6) = α-[α-Oxyäthyl]-glutarsäure II und ihrem Lacton, der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure III (Ausbeute 35 g aus 50 g Acetoglutarsäure-ester) wurde ohne weitere Reinigung der Destillation unterworfen:



Das Destillat wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Äther von färbenden Verunreinigungen befreit; hierauf wurde mit Schwefelsäure kräftig angesäuert, mit Wasserdampf destilliert (wobei die Äthyliden-glutarsäure V zurückbleibt) und aus dem sauren Destillat das Bariumsalz der γ,δ-Hexensäure IV gewonnen, aus dem schliesslich die Säure selbst freigemacht wurde; Sdp. 206—207°. Ausbeute 3 g aus 10 g des Gemisches von II und III, oder ca. 10 g aus 50 g Acetoglutarsäure-ester.

### 3. *Elektrolyse der γ,δ-Hexensäure* (IV).

a) Kohlendioxydbestimmungen. Zur Beurteilung des Verlaufs der Elektrolyse organischer Säuren bzw. ihrer Salze ist die Messung des entwickelten Kohlendioxyds am besten geeignet.

Zu diesem Zweck kam eine Lösung des Kaliumsalzes der γ,δ-Hexensäure, die mit überschüssiger γ,δ-Hexensäure angesäuert war, in ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr, das eine zentrale Platinanode von 2,21 cm² Gesamtoberfläche und eine an der Wand anliegende Platindrahtspirale als Kathode enthielt. Im Stopfen steckte ferner ein Tropftrichterchen, dessen Röhre bis auf den Boden herabreichte; der ganze Apparat wurde in Eiswasser gekühlt. Die durch das Seitenrohr entweichenden Gase durchstrichen eine leere Waschflasche zum Zurückhalten von Tröpfchen, hierauf ein Calciumchloridrohr, zwei gewogene Natronkalkröhrchen, und noch ein Calciumchloridrohr. Der Elektrolysierapparat war mit einem Kupfercoulombmeter in Serie geschaltet. Nach Schluss jeder Elektrolyse wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und durch einen kohlendioxydfreien Luftstrom während anderthalb Stunden die letzten Reste von Kohlendioxyd ausgewaschen.

Es ergibt sich also, wie zu erwarten war, dass hohe Konzentration und hohe Stromdichte die günstigsten Bedingungen bieten; allein die Vorteile werden teilweise wettgemacht durch den Nachteil des durch die eintretende Erwärmung namentlich bei höherer Konzentration immer stärker werdenden Schäumens, so dass wir für die

Hauptversuche die Konzentration nicht über 25% und die Stromdichte nicht über 0,2 Amp./cm² steigern durften.

Tabelle 1.

| Dauer in Min. | Coulombmeter g Cu | Amp.-Min. | Stromdichte Amp./cm² | Konz. der Kaliumsalzlösung | $CO_2$ g | $CO_2$-Ausbeute, bezogen auf die *Kolbe*'sche Synthese |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 180 | 0,752 | 38,0 | 0,096 | 20% | 0,264 | 25,4% |
| 120 | 0,586 | 29,6 | 0,112 | 20% | 0,199 | 24,5% |
| 55 | 0,467 | 23,6 | 0,194 | 20% | 0,196 | 30,3% |
| 60 | 0,488 | 24,7 | 0,186 | 30% | 0,200 | 29,6% |
| 60 | 0,545 | 27,6 | 0,208 | 25% | 0,219 | 29,0% |
| 45 | 0,561 | 28,4 | 0,285 | 25% | 0,300 | 38,6% |

b) Hauptversuche. Eine erste Serie wurde mit 40,8 g, eine zweite mit 64,1 g $\gamma,\delta$-Hexensäure durchgeführt.

Ein weites, starkwandiges Reagenzglas mit Seitenrohr trug im Stopfen die beiden Platinelektroden von je 10,62 cm² einseitiger Oberfläche, und zur inneren Kühlung ein Glas-U-rohr, das von eiskaltem Wasser durchflossen war; von aussen wurde ebenfalls mit Eiswasser gekühlt. Zur Füllung und zur Entnahme von Proben diente ein Tropftrichterchen mit bis zum Boden reichendem Rohr. Die entweichenden Gase gingen zunächst durch eine kleine leere Waschflasche und dann durch ein zuerst senkrecht nach unten und dann schräg nach aufwärts gerichtetes, mit Glasperlen gefülltes und mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschicktes Rohr, das in der Nähe der oberen Mündung einen aufgesetzten Tropftrichter, und an der tiefsten Stelle einen Glashahn trug. Die am oberen Ende entweichenden Gase strichen noch durch eine Waschflasche mit Brom in Kaliumbromidlösung und durch eine zweite mit Natronlauge.

Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 15 g $\gamma,\delta$-Hexensäure, 7,37 g Kaliumhydroxyd und 57,6 cm³ Wasser, der 5 g freie Hexensäure zugesetzt wurden. Das Gesamtvolumen betrug dann 76,2 cm³, die Lösung war somit 1,72-n. an Kalium-$\gamma,\delta$-hexenat und 0,57-n. an freier $\gamma,\delta$-Hexensäure, oder in Gewichtsprozent 25-proz. an Kaliumhexenat. Jeweils nach Verbrauch der freien Hexensäure wurde unterbrochen, das Neutralöl abgehoben und der Elektrolyt von neuem mit 5 g $\gamma,\delta$-Hexensäure versetzt. Während der Elektrolyse wurde durch einen durch den Tropftrichter eingeführten Kohlendioxydstrom gerührt. Die anodische Stromdichte betrug 0,19 Amp./cm² bei der ersten, 0,187 Amp./cm² bei der zweiten Versuchsreihe.

*4. Die Produkte.*

α) In dem mit Brom in Kaliumbromidlösung beschickten Absorptionsrohr sammelte sich ein schweres, durch Brom braungefärbtes Öl an, das nach Reinigung bei der Destillation folgende Fraktionen ergab:

Fraktion I: Sdp. $_{13\ mm}$ 59— 61°, 1,56 g
Fraktion II: Sdp. $_{0{,}05\ mm}$ 95—100°, 2,67 g

I. Fraktion:

0,1989; 0,2491 g Subst. gaben 0,3269; 0,4089 g AgBr
$C_5H_8Br_2$ Ber. Br 70,14% Gef. Br 69,94; 69,85%

Analyse und Siedepunkt (die Siedepunkte isomerer Verbindungen liegen zwischen 60 und 70° bei ca. 12 mm Druck) beweisen das Vorliegen eines Penten-dibromides, wahrscheinlich des 1,4-Dibrompentens-(2)

$$CH_3—CHBr—CH=CH—CH_2Br,$$

entstanden durch 1,4-Addition von Brom an Piperylen VII.

II. Fraktion:

Das gelbe Öl erstarrte teilweise zu schmutzig weissen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther weisse Prismen von campherartigem Geruch bildeten. Smp. 114°.

33,52 mg Subst. gaben 65,01 mg AgBr

$C_5H_8Br_4$ Ber. Br 82,44 Gef. Br 82,52%

Analyse und Schmelzpunkt beweisen, dass 1,2,3,4-Tetrabrom-pentan VI vorliegt,

VI $CH_2Br—CHBr—CHBr—CHBr—CH_3$ VII $CH_2=CH—CH=CH—CH_3$

entstanden aus dem doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff Pentadien-(1,3) = Piperylen VII, dessen Bildung aus $\gamma,\delta$-Hexensäure im unten folgenden Schema formuliert wird. Das Piperylen (Sdp. 42°, $D^0$ 0,6952) gibt nach *Magnanini*[1]) zwei stereoisomere Tetrabromide, deren eines Prismen[2]) bildet vom Smp. 114,5°[3]), während das andere auch im Kältegemisch flüssig bleibt. Sdp.$_{3\,mm}$ 121—125°[3]).

$\beta$) Das während der Elektrolyse abgeschiedene Öl wurde durch Schütteln mit kalter Kaliumbicarbonatlösung entsäuert und dann mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Aus der ersten Versuchsreihe erhielten wir 15,2 g, aus der zweiten 28,1 g Öl, das nun der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Dabei zeigte es sich bald, dass eine genaue Trennung der mindestens drei Bestandteile nicht möglich war, denn, abgesehen von der vorhandenen geringen Menge, trat bei der Destillation immer Zersetzung und Polymerisation (des Piperylens?) ein, so dass eine häufigere Wiederholung grosse Verluste verursacht hätte.

In folgenden Grenzen sammelten sich die drei Hauptfraktionen an:

| | I | | | II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a) | Sdp.$_{738\,mm}$ | 125—130° | 3,90 g | Sdp.$_{738\,mm}$ | 123—127° | 4,21 g |
| b) | Sdp.$_{116\,mm}$ | 115—118° | 0,77 g | Sdp.$_{13\,mm}$ | 63— 64° | 2,78 g |
| c) | Sdp.$_{13\,mm}$ | 94— 96° | 0,84 g | Sdp.$_{13\,mm}$ | 90— 92° | 3,94 g |

[1]) G. **16**, 391 (1886).
[2]) *J. Thiele*, A. **319**, 226 (1901).
[3]) *Ch. Prévost*, C. r. **182**, 853 (1906).

Vorläufe, Zwischenfraktionen, Nachläufe und braune harzartige Rückstände sind nicht mitgezählt, sie machen fast 60% des Neutralöls aus, während nur etwa 40% sich als mehr oder weniger reine Fraktion gewinnen liessen.

Die drei Fraktionen der ersten Serie wurden der Elementaranalyse unterworfen:

a) 3,600; 4,070 mg Subst. gaben 9,400; 10,605 mg $CO_2$ und 3,885; 4,365 mg $H_2O$
$C_5H_{10}O$ Ber. C 69,70 H 11,71%
Gef. „ 71,21; 71,06 „ 12,08; 12,00%

b) 3,855; 3,935 mg Subst. gaben 11,575; 11,835 mg $CO_2$ und 4,300; 4,355 mg $H_2O$
$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13%
Gef. „ 81,89; 82,03 „ 12,48; 12,38%

c) 4,935; 4,070 mg Subst. gaben 13,480; 11,095 mg $CO_2$ und 4,640; 3,860 mg $H_2O$
$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,47 H 9,96%
Gef. „ 74,50; 74,35 „ 10,52; 10,61%

Aus diesen, wegen ungenügender Trennung der Stoffe noch recht unvollkommenen Analysen kann man den Schluss ziehen, dass in a) der ungesättigte Alkohol, Penten-(2)-ol-(5) VIII, in b) der synthetische Kohlenwasserstoff Dekadien-(2,8) IX, und in c) der Ester des Penten-(2)-ols-(5) mit $\gamma,\delta$-Hexensäure X, vorliegt (Schema auf S. 338).

Es galt nun, die Natur der drei Fraktionen eindeutig zu beweisen.

### 5. *Penten-(2)-ol-(5)* (VIII).

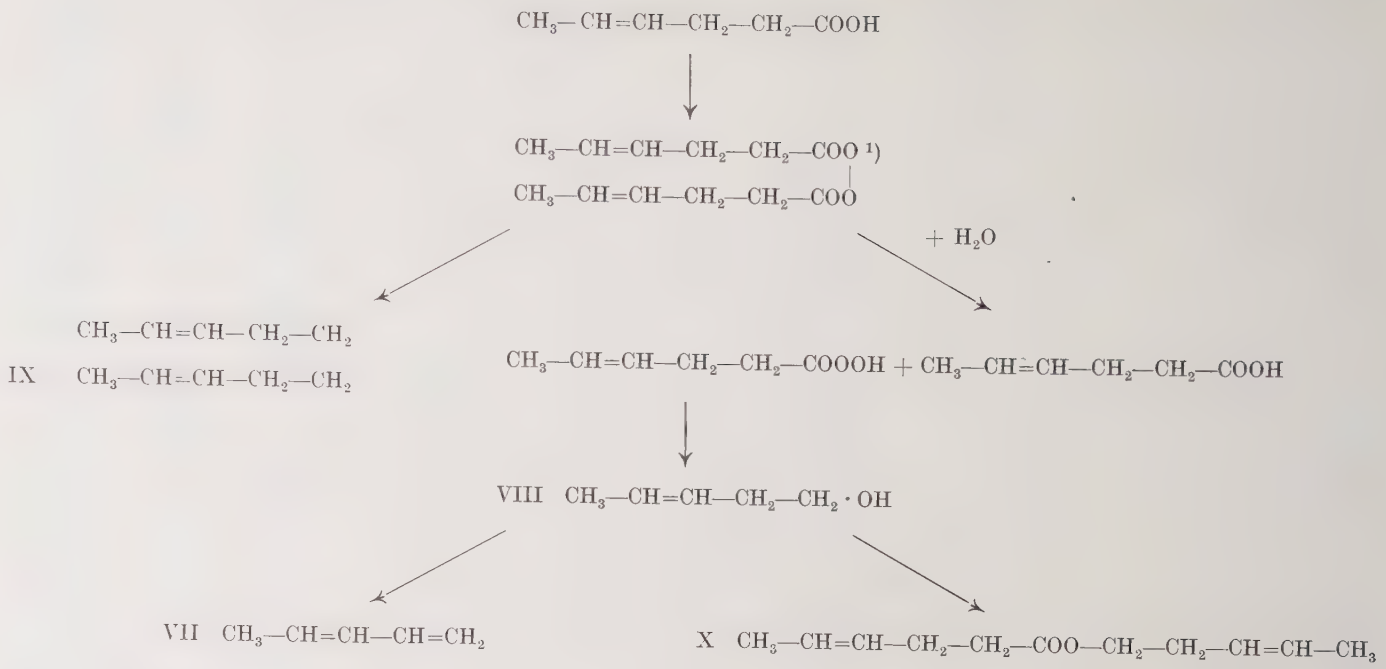
Fraktion a) gab eine deutliche Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, doch gelang weder die Darstellung eines Oxims noch die eines Semicarbazons; irgend erhebliche Mengen von Aldehyd sind sicher nicht vorhanden.

Da der Alkohol weder mit Phenyl-isocyanat, noch mit $\alpha$-Naphtylisocyanat, noch mit Cyansäure feste Abkömmlinge geben wollte, so verwandelten wir ihn durch Erwärmen mit krystallisierter Oxalsäure[1]) auf 105—110° in Piperylen VII, aus welchem das Tetrabromidgemisch hergestellt wurde; nach längerem Stehen krystallisierte festes 1,2,3,4-Tetrabrom-pentan vom Smp. 114° aus.

74,8 mg Subst. gaben 145,4 mg AgBr
$C_5H_8Br_4$ Ber. Br 82,44 Gef. Br 82,70%

Schliesslich gelang es, einen flüssigen Carbanilsäure-ester rein herzustellen, indem der Alkohol 7 Wochen lang mit dem Doppelten der ber. Menge von Phenyl-isocyanat der Ruhe überlassen wurde. Bei der Destillation im Vakuum ging zuerst unverändertes Phenylisocyanat (und etwas Dekadien-(2,8), das noch in der Alkoholfraktion steckte) über, während ein Gemisch von Diphenyl-harnstoff und

[1]) *N. Zelinsky, J. Zelikow*, B. **34**, 3249 (1901).




[1]) Wir bedienen uns bei der Formulierung der Peroxydtheorie, die kürzlich durch die Untersuchungen von *S. Glasstone* und *A. Hickling*, Soc. **1936**, 720—727, eine willkommene Stütze erhalten hat.

einem dicken gelben Öl zurückblieb. Nach dem Abfiltrieren wurde das Öl destilliert; Sdp.$_{0,15\,mm}$ 136—142°. Nach 14 Tagen wurde von einer letzten kleinen Ausscheidung von Diphenyl-harnstoff abfiltriert und das Öl nochmals unter 0,05 mm Druck destilliert und analysiert:

4,980; 4,980 mg Subst. gaben 12,775; 12,805 mg $CO_2$ und 3,280; 3,270 mg $H_2O$
4,750; 4,295 mg Subst. gaben 0,2920; 0,2602 cm³ $N_2$ (18°, 717 mm; 18°, 716 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{15}O_2N$ | Ber. C 70,20 | H 7,37 | N 6,83% |
| | Gef. „ 69,96; 70,13 | „ 7,37; 7,35 | „ 6,80; 6,70% |

Damit dürfte das Penten-(2)-ol-(5) zur Genüge charakterisiert sein.

### 6. *Dekadien-(2,8)* (IX).

Um den Kohlenwasserstoff von den sauerstoffhaltigen Beimengungen zu trennen, wurde die Fraktion b) samt ihren Nachbarfraktionen dreimal hintereinander je eine Stunde lang mit metallischem Natrium gekocht. Der Kohlenwasserstoff siedete nun bei 168°—170° (735 mm).

3,700; 5,160 mg Subst. gaben 11,700; 16,290 mg $CO_2$ und 4,425; 6,115 mg $H_2O$ (*Weil*)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{18}$ | Ber. C 86,87 | H 13,13% |
| | Gef. „ 86,24; 86,10 | „ 13,38; 13,26% |

Eine nochmalige Destillation über Natrium verbesserte das Ergebnis nicht:

4,334; 4,376 mg Subst. gaben 13,645; 13,770 mg $CO_2$ und 5,030; 5,040 mg $H_2O$ (*Schoeller*)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{18}$ | Ber. C 86,87 | H 13,13% |
| | Gef. „ 85,86; 85,82 | „ 12,99; 12,81% |

Trotz dieser unvollkommenen Analysen (vielleicht ist die Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs an den zu niedrigen Werten schuld) kann kein Zweifel bestehen, dass wir den synthetischen Kohlenwasserstoff Dekadien-(2,8) vor uns haben und dass somit die *Kolbe*'sche Synthese mit der $\gamma,\delta$-Hexensäure, wenn auch nur in mässigem Umfang, geglückt ist.

Sdp.$_{740\,mm}$ des reinsten Präparates 168°[1]); $D_{18}^{20,5}$ 0,7665

$n_D^{22}$ 1,4370 $M_D$ (2 ⊓) Ber. 47,45 Gef. 47,22.

Bei der Oxydation von 0,5 g Dekadien-(2,8) in Aceton + Wasser mit 3 g Kaliumpermanganat (8 O-Atome) auf dem Wasserbad entstand Adipinsäure XI,

$$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_3 \longrightarrow$$
$$CH_3\cdot COOH + HOOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + HOOC\cdot CH_3$$
XI

die nach Entfernung des Braunsteins in saurer Lösung durch schweflige Säure und nach Einengen der Lösung durch gründliches Aus-

[1]) Ähnlich wie die Siedepunkte der Isomeren, vgl. *Beilstein* I. 260 ff.

ziehen mit Äther herausgeholt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Smp. 149,5° (statt 150°), Misch-Smp. 149°. Durch diesen Versuch ist die Lage der Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 und 8 und 9 bewiesen.

Bromierung. 0,491 g Dekadien-(2,8) wurden in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer 0,579-n. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bis zur bleibenden Färbung titriert; Verbrauch 24,2 cm³.

Ber. für Bildung von $C_{10}H_{18}Br_4$ 1,136 g Br; verbraucht 1,120 g Br.

Das nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum erhaltene 2,3,8,9-Tetrabrom-dekan wurde auch nach langem Stehen nicht fest; es dürfte ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegen. Es war auch noch immer braun, trotzdem haben wir es schliesslich analysiert.

0,0977 g Subst. gaben 0,1604 g AgBr

$C_{10}H_{18}Br_4$ Ber. Br 69,83 Gef. Br 69,86%

Nach dreimonatigem Stehen über Kaliumhydroxyd im Exsikkator war das dunkelbraun gefärbte Öl noch nicht erstarrt; es wurde nun destilliert. Sdp. $_{0,1\,mm}$ 140—150°; gelbgefärbtes Destillat.

0,1756 g Subst. gaben 0,2873 g AgBr

$C_{10}H_{18}Br_4$ Ber. Br 69,83 Gef. Br 69,62%

Mit der Zeit beginnt von neuem die Zersetzung unter Dunkelfärbung des Öles.

Alle Beobachtungen über Oxydation und Bromierung bestätigen die Formel des Dekadiens-(2,8).

### 7. *γ,δ-Hexensäure-penten-(2)-yl-(5)-ester* (X).

Da der Ester auch bei der Destillation im Vakuum sich jedesmal unter Verlust von Piperylen etwas zersetzt und sauer wird, konnte er nicht völlig gereinigt werden. Wir haben darum 3,3 g der Fraktion c) durch längeres Kochen mit 30 cm³ 2-n. NaOH verseift, wobei wieder Piperylen entwich, das in einer Bromvorlage aufgefangen wurde. Die Verseifungsflüssigkeit färbt sich immer dunkler infolge von Oxydations- und Kondensationsvorgängen an den ungesättigten Stoffen. Sie wurden zum Schluss mit Wasserdampf destilliert, wobei 1,5 cm³ Penten-(2)-ol-(5) übergingen. Der Alkohol wurde, wie oben beschrieben, durch Erwärmen mit krystallisierter Oxalsäure in Piperylen übergeführt, das in derselben Bromvorlage aufgefangen wurde wie die während der Verseifung entwichenen Dämpfe. Das gesamte so erhaltene 1,2,3,4-Tetrabrompentan-gemisch wurde nun vom überschüssigen Brom befreit, getrocknet und im Vakuum destilliert. Nach dreiwöchigem Stehen hatten sich Krystalle abge-

schieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Smp. 114° zeigten; Misch-Smp. 114°.

Nach dem Verjagen des Penten-(2)-ols-(5) wurde die Verseifungsflüssigkeit kräftig angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert; es ging $\gamma,\delta$-Hexensäure über, die in das Bariumsalz verwandelt wurde.

0,2053 g Subst. gaben 0,1315 g $BaSO_4$

$(C_6H_5O_2)_2Ba$ Ber. Ba 37,79 Gef. Ba 37,69%

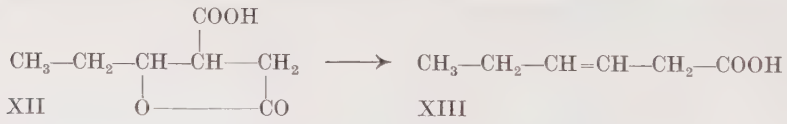
Damit ist die Natur der höchsten destillierbaren Fraktion, des Esters, festgelegt.

### B. $\beta,\gamma$-Hexensäure.

#### *8. Darstellung des Ausgangsmaterials.*

Da nach neueren Forschungen von *R. P. Linstead* und Mitarbeitern[1]) das Reduktionsprodukt der Sorbinsäure, die sogenannte Hydrosorbinsäure, nicht reine $\beta,\gamma$-Hexensäure, sondern ein Gemisch der zwei isomeren Säuren mit $\beta,\gamma$- und $\gamma,\delta$-Stellung der Doppelbindung vorstellt, so griffen wir auf die Darstellungsmethode von *Fittig* und *Delisle*[2]), durch Destillation von Äthyl-paraconsäure, XII, zurück.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass, entgegen früheren Angaben[3]), gute Ausbeuten an dieser Paraconsäure nur zu erzielen sind, wenn man die Synthese aus Natriumsuccinat, Propionaldehyd und Essigsäure-anhydrid in zugeschmolzenen Glasröhren vornimmt. Die so gewonnene Äthyl-paraconsäure wurde ohne weitere Reinigung destilliert und lieferte in einer ersten Versuchsreihe 37 g reine $\beta,\gamma$-Hexensäure, in einer zweiten, grössern, ausgehend von 500 g Propionaldehyd, 76 g $\beta,\gamma$-Hexensäure XIII.



XII XIII

#### *9. Elektrolyse der $\beta,\gamma$-Hexensäure.*

a) Kohlendioxydbestimmungen. Eine gesättigte Lösung des Kaliumsalzes der $\beta,\gamma$-Hexensäure, die mit überschüssiger $\beta,\gamma$-Hexensäure angesäuert war, gab in dem kleinen Elektrolysierapparat von Abschnitt 3a folgende Kohlendioxydausbeuten:

[1]) Soc. **1928**, 2343; **1929**, 2653; **1934**, 1994, 1995. Wir möchten bei dieser Gelegenheit auf eine Unstimmigkeit aufmerksam machen. *Linstead* und *Rydon*, Soc. **1934**, 1995, finden den Schmelzpunkt des p-Toluidids der $\delta,\varepsilon$-Hexensäure zu 58° und vermuten, unsere Angabe, *Fichter* und *Pfister*, B. **37**, 2000 (1900), Smp. 75°, beruhe auf einem Druckfehler. Wir haben uns davon überzeugt, dass das Präparat von Dr. *Alfred Pfister* heute, nach 36 Jahren, noch bei 73,5° schmilzt und halten darum unsere $\delta,\varepsilon$-Hexensäure für reiner als die von *Linstead* und *Rydon*.

[2]) A. **255**, 56 (1889).

[3]) *Fichter* und *Probst*, A. **372**, 76 (1910).

Tabelle II.

| Dauer in Min. | Coulombmeter | Ampère-Minuten | Stromdichte Amp./cm² | Konz. der Kaliumsalzlösung | $CO_2$ g | $CO_2$-Ausbeute, bezogen auf die *Kolbe*'sche Synthese |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 180 | 1,649 | 83,4 | 0,210 | 15% | 0,078 | 3,4% |
| 200 | 1,788 | 90,5 | 0,205 | 15% | 0,086 | 3,5% |

Es ergibt sich aus dem Vergleich mit Tabelle I, dass die Kohlendioxydausbeuten bei der $\beta,\gamma$-Hexensäure viel niedriger sind als bei dem $\gamma,\delta$-Isomeren. Eine Erhöhung der Stromdichte zu Gunsten der Ausbeuteverbesserung verbot sich durch das oberhalb 0,2 Amp./cm² eintretende starke Schäumen.

b) Hauptversuche. Wir bedienten uns des im Abschnitt 3b beschriebenen Apparates, unter Verwendung eines Elektrolyten aus 7,88 g $\beta,\gamma$-Hexensäure, neutralisiert mit 3,87 g Kaliumhydroxyd und 58,2 cm³ Wasser, dem 5 g freie $\beta,\gamma$-Hexensäure zugesetzt wurden, worauf das Gesamtvolumen 67,0 cm³ betrug; die Lösung war 1,03-n. an Kalium-$\beta,\gamma$-hexenat und 0,65-n. an freier Hexensäure.

Jeweils nach Verbrauch der freien Säure in dem durch einen Kohlendioxydstrom gerührten Elektrolyten wurden wieder 5 g $\beta,\gamma$-Hexensäure zugesetzt, bis dass 76 g verbraucht waren. Die Elektrolyse blieb 136 Stunden im Gang, wobei im Coulombmeter 351,1 g Kupfer abgeschieden wurden, entsprechend einer Strommenge von 17768 Amp.-Min.. woraus sich die mittlere Stromstärke zu 2,177 Amp. und die anodische Stromdichte zu 0,205 Amp./cm² berechnen.

### *10. Die Produkte.*

α) In dem mit Brom in Kaliumbromidlösung beschickten Absorptionsrohr sammelte sich in reichlicher Menge ein schweres Öl, 15,6 g nach dem Entbromen, Entsäuern und Trocknen. Dies entspricht einer Ausbeute von 22,3 g Bromid aus 100 g $\beta,\gamma$-Hexensäure, gegenüber nur 8,8 g aus 100 g $\gamma,\delta$-Hexensäure. Bei der Destillation ergaben sich zwei Fraktionen:

I. $Sdp._{13\ mm}$ 73—74°, 0,69 g  II. $Sdp._{0,1\ mm}$ 94—96°, 10,86 g.

Fraktion I entfärbt Permanganatlösung.

0,1613 g Subst. gaben 0,2666 g AgBr

$C_5H_8Br_2$  Ber. Br 70,13  Gef. Br 70,34%

Es liegt das 2,3-Dibrom-penten-(1) XV vor, das nach *M. Bouis*[1]) bei der Behandlung von 1,2,3-Tribrom-penten mit Kaliumhydroxyd entsteht und das nach seiner Beschreibung einen $Sdp._{12\ mm}$ von 75—76° aufweist. Bei unseren Versuchen ist das

[1]) Bl. [4] **41**, 1161 (1927).

ungesättigte Bromid durch unvollkommene Addition von Brom an Pentadien-(1,2) XIV entstanden.

XIV $CH_2=C=CH-CH_2CH_3$ → $CH_2=CBr-CHBr-CH_2-CH_3$ XV

→ $CH_2Br-CBr_2-CHBr-CH_2-CH_3$ XVI

Fraktion II ist gesättigter Natur. $D^{18°}_{18°}$ 2,3469.

0,1522 g Subst. gaben 0,2945 g AgBr

$C_5H_8Br_4$ Ber. Br 82,44% Gef. Br 82,34%

Es liegt das 1,2,2,3-Tetrabrom-pentan XVI vor, ebenfalls durch Addition von Brom an Pentadien-(1,2) entstanden. *M. Bouis*[1]), der auch dieses Bromid dargestellt hat, gibt als Sdp.$_{3\,mm}$ ca. 120° und als spez. Gew. 2,2839 an; sein Präparat war der Analyse nach nicht ganz rein.

*β*) Das auf dem Elektrolyten schwimmende Öl wurde durch wiederholtes Schütteln mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung entsäuert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet; mit einem durch Extraktion mit Äther gewonnenen Rest zusammen betrug sein Gewicht 10,5 g (aus 76 g *β,γ*-Hexensäure, gegenüber 28,1 g Neutralöl aus 64,1 g *γ,δ*-Hexensäure).

Beim Versuch, dieses Öl zu destillieren, trat stets Zersetzung unter Sauerwerden sowohl des Destillats als des Rückstands ein, selbst beim Arbeiten unter stark vermindertem Druck. Ein derartiges Verhalten ist verständlich wenn ein Ester einer ungesättigten Säure mit einem ungesättigten Alkohol vorliegt; es würde sich hier um den Penten-(3)-yl-(5)-ester der *β,γ*-Hexensäure XVIII handeln. Wir verseiften darum den ganzen Vorrat durch 6-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit überschüssiger 2-n. Natronlauge am Rückflusskühler, worauf mit Wasserdampf der entstandene Alkohol überdestilliert wurde. Nach der Abscheidung durch Sättigen des Destillats mit Kaliumcarbonat wurde mit Hilfe von Natriumbisulfitlösung eine kleine Menge Aldehyd entfernt, und das Öl schliesslich über gebranntem Kalk destilliert; es siedete nicht einheitlich zwischen 110—135°, der Hauptanteil ging zwischen 126 und 132° über. Ausbeute 2,04 g.

4,920; 3,810 mg Subst. gaben 12,520; 9,675 mg $CO_2$ und 4,930; 3,875 mg $H_2O$

$C_5H_{10}O$ Ber. C 69,70 H 11,71%

Gef. „ 69,40; 69,26 „ 11,21; 11,38%

Die Analyse stimmt, allerdings wegen mangelnder Reinigung der kleinen Substanzmenge, nicht genau, auf *β*-Äthyl-allylalkohol = Penten-(3)-ol-(5)[2]) XVII. Beim Versuch, einen Carbanilsäure-

[1]) loc. cit. S. 1163.

[2]) *R. Delaby*, C. r. **176**, 1899 (1923) gibt als Sdp. 139–140°, als $D^{15°}_{4°}$ 0,835 an.

ester daraus zu bereiten, erhielten wir ein farbloses Öl vom Sdp. $_{0,1\ mm}$ ca. 130°.

4,690; 4,720 mg Subst. gaben 12,040; 12,095 mg $CO_2$ und 3,220; 3,210 mg $H_2O$
3,555; 2,980 mg Subst. gaben 0,219; 0,186 cm³ $N_2$ (23°; 22,5°, 755 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{15}O_2N$ | Ber. C 70,20 | H 7,37 | N 6,83% |
| | Gef. „ 70,02; 69,89 | „ 7,68; 7,61 | „ 7,06; 7,15% |

Die Bildung dieses Pentenols und des Pentadiens erfolgt auf Grund der Reaktion nach *Hofer* und *Moest*, welche oft noch eintritt, wenn auch die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese versagt. Irgend ein Anzeichen für das Vorhandensein des erwarteten synthetischen Kohlenwasserstoffs Dekadien-(3,7) XIX (das ähnlich wie das isomere Dekadien-(2,8) bei ca. 170° hätte sieden müssen), haben wir nicht gefunden. Die anodische Oxydation der $\beta,\gamma$-Hexensäure erfolgt also ausschliesslich nach dem Schema von *Hofer* und *Moest:*

$CH_3–CH_2–CH=CH–CH_2–COOH$

↓

$CH_2–CH_2–CH=CH–CH_2OH$ XVII

↙ ↘

$CH_3–CH_2–CH=C=CH_2$ XVI

$CH_3–CH_2–CH=CH–CH_2–COO\cdot CH_2–CH=CH–CH_2–CH_3$ XVIII

XIX $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_3$

### C. Zusammenfassung.

Die $\beta,\gamma$-Hexensäure ist zur *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese nicht befähigt, die $\gamma,\delta$-Hexensäure aber eignet sich dazu. Diese Ergebnisse, zusammengehalten mit den Erfahrungen früherer Autoren (vgl. Einleitung) führen zu dem Schluss, dass die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese mit ungesättigten Säuren im allgemeinen nur eintritt, wenn die Doppelbindung durch mindestens zwei $CH_2$-Gruppen von der Carboxylgruppe getrennt ist.

Daraus lässt sich ferner folgern, dass die aromatischen Säuren, deren Carboxyl unmittelbar am Benzolkern sitzt, als $\alpha,\beta$- (und als $\beta,\gamma$-) ungesättigte Säuren die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese nicht geben können, ganz abgesehen von den bekannten übrigen Hindernissen, Oxydierbarkeit des Benzolkerns, Aufheben des Funktionierens der Anode durch Abscheidung unlöslicher Überzüge usw.

Mit dieser Feststellung ist freilich noch nicht aufgeklärt, durch welchen Mechanismus eine Doppelbindung in $\alpha,\beta$- oder $\beta,\gamma$-Stellung auf die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppe wirkt. Die Peroxyde der Benzoesäure und verschiedener ungesättigter Säuren sind bekannt und zersetzen sich thermisch im Sinne der *Kolbe*'schen Synthese. Es kann sich also nicht darum handeln, dass diese Peroxyde an sich nicht darstellbar wären.

Man darf vielleicht im Sinne der Anschauungen *R. Robinson*'s[1]) annehmen, dass der anionoide Charakter der Doppelbindung bewirkt, dass auch nach der Entladung des Anions die Molekel einen ausgeprägten polaren Charakter behält, wodurch eine Ablösung von der Anode schwieriger erfolgt, und damit eine erhöhte Adsorption in der dem anodischen Sauerstoff ausgesetzten Schicht gegeben ist.

Andrerseits könnten Oberflächenkräfte im Spiele sein. Nach *J. Langmuir*[2]) verhalten sich ungesättigte Säuren an Phasengrenzflächen, also auch an der Anode, anders als die gesättigten Säuren, indem die Doppelbindung an der festen Oberfläche eine Anziehung erfährt.

Wenn nun das eine oder das andere Hindernis dem normalen Verhalten ungesättigter Fettsäuren mit $\alpha,\beta$- oder $\beta,\gamma$-Stellung der Doppelbindung bei der Elektrolyse im Wege steht, so könnte man es begreifen, dass bei Mischelektrolysen $\alpha,\beta$-ungesättigter mit gesättigten Fettsäuren, wo bloss die eine Komponente unter dem Hindernis leidet, Mischsynthesen[3]), freilich mit schlechter Ausbeute, gelingen, während in Systemen mit ausschliesslich $\alpha,\beta$- oder $\beta,\gamma$-ungesättigten Säuren nur noch Oxydationen unter gelegentlicher Bildung hochmolekularer Kondensationsprodukte[4]) eintreten.

---

[1]) Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, neue Folge, Heft 14 (1932).

[2]) Am. Soc. **39**, 1865 (1917).

[3]) *Adolf Engelhardt*, Diss. Techn. Hochschule München 1933.

[4]) *J. Salauze*, vgl. *Fr. Fichter* und *Rob. Ern. Meyer*, Helv. **17**, 536 (1934).

## Elektrosynthese des Di-cyclo-hexyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylesters aus trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester.

### 1. Einleitung.

Von der Überzeugung ausgehend, dass hydroaromatische Säuren sich bei der Elektrolyse wie Fettsäuren verhalten, und dass die sauren Ester zweibasischer Säuren sich nach *Alex. Crum Brown* und *James Walker* besonders gut zur *Kolbe*'schen Elektrosynthese eignen, versuchten *Fr. Fichter* und *Charles Simon*[1]) eine derartige Synthese mit dem Monomethylester der trans-Hexahydro-phtalsäure. Indessen das gewünschte Zusammenschweissen zweier Cyclo-hexankerne wollte nicht gelingen; an seine Stelle traten Ausweichreaktionen, unter Bildung der Ester der einbasischen ungesättigten Cyclo-hexen-(1)-carbonsäure und des entsprechenden Alkohols, der Cyclo-hexanol-(2)-carbonsäure (woraus durch Oxydation noch nebenher Cyclo-hexanon-(2)-carbonsäure entstand); es bildeten sich im wesentlichen nur monomolekulare Abkömmlinge, wie man dies öfters beobachtet, wenn Widerstände der *Kolbe*'schen Elektrosynthese entgegenstehen.

Wir vermuteten, dass bei der trans-Hexahydro-phtalsäure die Nachbarschaft der Carboxylgruppen das Hindernis vorstellte, und wandten uns deshalb zu Versuchen mit trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester (trans-Cyclo-hexan-dicarbonsäure-1,4-monomethylester), die in der Tat vom gewünschten Erfolg begleitet waren, wie aus folgendem hervorgeht.

### 2. Hydrierung des Terephtalsäure-dimethylesters.

Anstelle der klassischen Methode von *v. Baeyer*, welche die Hydrierung der Terephtalsäure in zwei Stufen durchführt, sind *R. Willstätter* und *D. Jaquet*[2]) sowohl als *R. Kuhn* und *A. Wassermann*[3]) mit Hilfe von Platin oder Platinoxyd in Eisessig in einem Sprung zur Hexahydrosäure gelangt. Allein die Reduktion verläuft nach unsern Beobachtungen langsam und nach *R. Kuhn* und *A. Wassermann* uneinheitlich, indem auch die Carboxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird; die geringe Löslichkeit der Terephtalsäure erschwert das Arbeiten mit grössern Ansätzen. Es ist uns nun gelungen, durch Anwendung von Terephtalsäure-dimethylester als Ausgangsmaterial eine rasch verlaufende und glatte Hexahydrierung zu erzielen.

Je 25 g Terephtalsäure-dimethylester, dargestellt nach *F. Ullmann* und *C. Schläpfer*[4]), wurden in 150 cm³ Eisessig gelöst und in einer 1 Liter fassenden Flasche nach Zusatz

[1]) Helv. **17**, 1218 (1934). [2]) B. **51**, 776 (1918).

[3]) Helv. **11**, 61 (1928).

[4]) B. **37**, 2002 (1904); die Terephtalsäure selbst gewannen wir aus p-Tolunitril bzw. aus der daraus dargestellten p-Toluylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

von 5 g Platinmohr[1]) mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine hydriert. Nach 5—8 Stunden war die berechnete Menge Wasserstoff verschluckt. Nach Abfiltrieren des Platins wurde der Eisessig im Vakuum abgedampft und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Unter 13 mm Druck ging ein Gemisch von cis- und trans-Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester bei 132—134° über[2]); Ausbeute 495 g hexahydrierter Ester aus 508 g Terephtalsäure-dimethylester, oder 94,5%. Um das Platinschwarz für weitere Reduktionen wieder zu beleben, wird es 2 Minuten lang mit Luft geschüttelt, und hierauf die Luft durch Wasserstoff verdrängt: die Hydrierung eines neuen Ansatzes verläuft dann rasch.

Aus dem destillierten Estergemisch krystallisiert beim Stehen der trans-Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester (trans-Cyclo-hexan-dicarbonsäure-(1,4)-dimethylester) in prächtigen, bis 5 cm langen Prismen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther in Übereinstimmung mit *A. v. Baeyer*[3]) bei 71° schmolzen.

Da wir beabsichtigten, für die Elektrolysen ausschliesslich Abkömmlinge der trans-Hexahydro-terephtalsäure zu verwenden, bei denen eine sterische Hinderung der Carboxylgruppen ausgeschlossen erscheint, wurde das Estergemisch durch 4-stündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad verseift, und das erhaltene Gemisch von rund 20% trans-Säure und 80% cis-Säure mit dem gleichen Gewicht konz. Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren 8 –10 Stunden auf 120° erhitzt. Geht man mit der Temperatur höher, so braucht die Umlagerung weniger Zeit, aber die erhaltene Säure ist infolge geringer Verkohlung grau gefärbt, während nach unserem Verfahren ein beinahe farbloses Präparat mit 100% Ausbeute erhalten wird, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei ca. 310° schmilzt[4]).

### 3. trans-Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester (II)[5]) und trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester (trans-Cyclo-hexan-dicarbonsäure-(1,4)-monomethylester) (I).

40 g trans-Hexahydro-terephtalsäure wurden 4 Stunden lang mit 200 g absolutem Methylalkohol unter Zusatz von 4 g konz. Schwefelsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Vertreiben des überschüssigen Methylalkohols wurde mit verdünnter kalter Natriumcarbonatlösung behandelt, und der ungelöst bleibende Dimethylester nach wiederholtem Waschen aus wasserhaltigem Methylalkohol umkrystallisiert; Smp. 71°. Ausbeute 39,5 g entsprechend 84,9%. In der alkalischen Lösung findet sich ein Rest nicht veresterter trans-Hexahydroterephtalsäure sowie ein nicht unbedeutender Anteil des Monomethylesters der trans-Hexahydro-terephtalsäure. Wir filtrierten die durch sofortiges Ansäuern gefällten Anteile rasch ab (um die Verseifung des Monomethylesters zu verhindern), trockneten bei 105° und zogen mit kaltem Chloroform wiederholt aus; dabei blieben 0,5 g nicht veresterte trans-Hexahydro-terephtalsäure (1,25%) zurück, während der in Chloroform lösliche Monomethylester durch Abdampfen der Lösung gewonnen wurde; Ausbeute 4,7 g entsprechend 10,87%; Gesamtausbeute somit 97,02%. Der trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester wird aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther krystallisiert und schmilzt dann bei 126°; die Entdecker *R. Stoermer* und *H. Ladewig*[6]) geben als Smp. 125° an.

---

[1]) Dargestellt nach *O. Löw*, B. **23**, 289 (1890) und *R. Willstätter*, B. **45**, 1472 (1912).

[2]) *R. Malachowski* und *J. Jankiewiczówna*, welche Tetrahydro-terephtalsäure-ester katalytisch bei Gegenwart von Platin mit fast 94% Ausbeute zum Hexahydroester reduzierten, fanden für das Gemisch der hydrierten Ester den Sdp.$_{11\ mm}$ 131—132,5°, B. **67**, 1785 (1934).

[3]) A. **245**, 173 (1888).

[4]) *W. H. Mills, G. H. Keats*, Soc. **1935**, 1373, Smp. 309°; *R. Malachowski, J. Jankiewiczówna*, B. **67**, 1784 (1914), Smp. 312—313°.

[5]) Siehe Formelschema am Schluss. [6]) B. **47**, 1804 (1914).

Für die Darstellung des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylesters in grösserer Menge wurde der trans-Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester einer gelinden Verseifung unterworfen.

100 g (0,5 Mol) Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester wurden in 3 Liter 90-proz. Methylalkohol aufgelöst, der ausserdem 28 g Kaliumhydroxyd (0,5 Mol) gelöst enthielt, und bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Nach 48 Stunden war das Kaliumhydroxyd verbraucht. Nun wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei sich 10 g unveränderter trans-Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester (= 10%) ausschieden; der letzte Rest dieses Esters wurde durch Ausziehen der Lösung mit Äther herausgeholt.

Aus der verbleibenden Lösung der Kaliumsalze wurde durch Zusatz von konz. Salzsäure ein Gemisch von trans-Hexahydro-terephtalsäure und ihrem Monomethylester gewonnen, das nach Abfiltrieren, Auswaschen und Abpressen auf Ton bei 105° getrocknet und mit wasserfreiem Chloroform behandelt wurde; ungelöst blieben 20 g trans-Hexahydro-terephtalsäure, die durch zu weitgehende Verseifung entstanden war (23,26% Ausbeute). Die abfiltrierte chloroformische Lösung wurde eingeengt und mit Petroläther versetzt, wodurch 59 g reiner trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester vom Smp. 126° in glänzenden Blättchen auskrystallisierten; Ausbeute 63,4%; Gesamtausbeute an allen Produkten 96,66%.

Da bei der Elektrolyse ein Gemisch des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylesters mit einem seiner löslichen Salze verwendet werden sollte, stellten wir durch Zusatz von Kaliummethylat zu einer methylalkoholischen Lösung der Estersäure das in Wasser und in Methylalkohol äusserst leicht lösliche Kaliumsalz des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylesters (trans-Cyclo-hexan-dicarbonsäure-(1,4)-monomethylesters) her, das bei Zusatz von Äther bei gelinder Wärme in prächtigen kleinen Nadeln herauskam.

7,525 mg Subst. gaben 2,935 mg $K_2SO_4$
$C_9H_{13}O_4K$ Ber. K 17,44 Gef. K 17,50%

### 4. Elektrolyse des Kaliumsalzes des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylesters (trans-Cyclo-hexan-dicarbonsäure-(1,4)-monomethylesters).

a) Kohlendioxydbestimmung: Das sicherste Mittel zur Beurteilung des Verlaufs der Elektrolyse organischer Säuren irgendwelcher Art ist die Messung des entwickelten Kohlendioxyds, dessen Menge, bezogen auf die angewandte Strommenge, bei der *Kolbe*'schen Elektrosynthese ein Maximum erreicht, unter Entwicklung von 1 Mol $CO_2$ für die Strommenge von 1 Faraday (= 1609 Amp.-Min.). Durch derartige Messungen an Versuchen in kleinem Maßstab ergab sich, dass eine Lösung in absolutem Methylalkohol die günstigsten Verhältnisse bietet. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde für die Elektrolyse mit überschüssigem Monomethylester angesäuert. Zur Verhinderung des Entweichens von Methylalkoholdampf in den Absorptionsapparat für Kohlendioxyd wurde eine kleine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure an den Elektrolysierapparat angehängt.

Tabelle I.

| | Dauer Min. | Coulombmeter g Cu | Strommenge Amp.-Min. | Stromdichte Amp./cm² | Lösungsmittel | Konz. des Kaliumsalzes | $CO_2$ g | $CO_2$ in % der für die *Kolbe*'sche Synthese ber. Menge |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 90 | 0,776 | 39,3 | 0,197 | $H_2O$ | 33% | 0,248 | 23,1 |
| 2) | 30 | 0,270 | 13,7 | 0,206 | 90% $CH_3 \cdot OH$ 10% $H_2O$ | 15% | 0,147 | 39,3 |
| 3) | 30 | 0,281 | 14,2 | 0,215 | abs. $CH_3 \cdot OH$ | 15% | 0,227 | 58,4 |
| 4) | 15 | 0,204 | 10,3 | 0,311 | „ | „ | 0,167 | 59,2 |
| 5) | 10 | 0,154 | 7,8 | 0,353 | „ | „ | 0,128 | 60,1 |

Die Steigerung der Stromdichte verbessert die Ausbeute, aber nur unwesentlich, dafür färbt sich jedoch der Elektrolyt dunkel.

Der Vergleich mit den analogen Messungen von *Fr. Fichter* und *Charles Simon*[1]) ergibt klar, dass bei der vorliegenden Estersäure die Aussichten für die Durchführung der Elektrosynthese viel günstiger liegen.

## b) Präparative Versuche.

Das Elektrolysiergefäss, ein Glaszylinder von 48 mm innerem Durchmesser und 160 mm Höhe, stand in einem von kaltem Wasser durchströmten Gefäss, und war mit einem Gummistopfen verschlossen, der in der Mitte die Anode, ein Platinblech von 10 × 40 mm an einem durch Glas geführten Stiel trug. Eine dünne, von Wasser durchflossene, der Wand anliegende Kupferspirale bildete die Kathode. Zum Nachfüllen des festen trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylesters diente ein ebenfalls durch den Gummistopfen geführtes weites, oben gut verschlossenes kurzes Glasrohr, während ein Rückflusskühlerchen mit Calciumchloridrohr flüchtige Stoffe zurückhielt. Endlich war noch ein langstieliges Tropftrichterchen durch den Gummistopfen geführt, dessen Rohr bis zum Boden des Elektrolysiergefässes reichte, und durch welches während der Elektrolyse ein getrockneter Kohlendioxydstrom eingeleitet wurde, zum Durchmischen des Elektrolyten. Andrerseits erlaubte dieses Tropftrichterchen auch die Entnahme von Elektrolytproben.

Der Elektrolyt wurde hergestellt durch Auflösen von 16,64 g trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester in 57 cm³ einer 0,626-n. Kalium-methylatlösung in absolutem Methylalkohol und nahm ein Gesamtvolumen von 70 cm³ ein; er war 0,51-n. am Mono-Kaliumsalz des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylesters, von dem sich nicht mehr auflösen kann, und 0,77-n. an der freien Estersäure. Jeweils nach der ersten, der zweiten und der dritten Stunde wurden noch 5 g Estersäure zugesetzt. Stromstärke 1.6 Amp., anodische Stromdichte 0,2 Amp./cm², Dauer 5 Stunden 10 Minuten; der Elektrolyt reagierte dann neutral.

Nach Abdampfen des Methylalkohols auf dem Wasserbad wurde durch Zusatz überschüssiger verdünnter Kaliumbicarbonatlösung das Neutralöl abgeschieden, in reinen Äther aufgenommen, nochmals mit verdünnter Kaliumbicarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Aus mehreren Elektrolysen wurden unter Aufwendung von 100 g trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester 73,5 g Öl gewonnen. Aus der Kaliumbicarbonatlösung liess sich die nicht verbrauchte Estersäure zurückgewinnen.

[1]) Helv. **17**, 1221 (1934).

Bei einer vorläufigen Trennung des Öls in leichter und schwerer flüchtige Produkte ging unter 13 mm Druck bei 70—85° etwa die Hälfte des Vorrats als farbloses Öl über. Der Rückstand im Destillierkolben erstarrte beim Stehen und lieferte 4,4 g schneeweisse Nadeln vom Smp. 87—91°, Fraktion f). Das flüssig Gebliebene wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. So ergaben sich, unter Einbeziehung des zuerst abdestillierten Öles, schliesslich folgende Fraktionen:

a) Sdp.$_{14\ mm}$ 82°, 33,2 g; b) Sdp.$_{11\ mm}$ 100—135°, 3,1 g; c) Sdp.$_{0,01\ mm}$ 110 bis 130°, Smp. 30—35°, 3,4 g; d) Sdp.$_{0,01\ mm}$ 130—140°, Smp. 35—40°, 9,5 g; e) Sdp.$_{0,01\ mm}$ oberhalb 140°, Smp. 40—50°, 6,6 g; f) Smp. 87—91°, 4,4 g (s. o.); g) Harz, nicht unzersetzt destillierbar, 6,4 g; h) Vorläufe, Zwischenfraktionen und Verluste 6,9 g; zusammen 73,5 g.

Über die aus den einzelnen Fraktionen isolierten Verbindungen berichten die folgenden Abschnitte.

### 5. Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure und Cyclo-hexan-carbonsäure.

Die Fraktion a) ist ungesättigter Natur; sie entfärbt sowohl wässerige Kaliumpermanganatlösung als chloroformische Bromlösung und gibt bei der Elementaranalyse Zahlen, die ziemlich gut auf den Methylester der Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure (V) stimmen.

5,390; 4,190 mg Subst. gaben 13,485; 10,465 mg $CO_2$ und 4,305; 3,370 mg $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_{12}O_2$ | Ber. C 68,53 | H 8,63% | |
| | Gef. „ 68,23; 68,12 | „ 8,94; 9,00% | |

Allein die aus dem Ester durch Verseifen mit methylalkoholisch-wässriger Kalilauge gewonnene Säure vom Sdp.$_{16\ mm}$ 128° schmolz nach dem Erstarren im Kältegemisch bei 0—5° anstatt bei 13—15°[1]) und zeigte zu hohe Wasserstoffwerte (8,52 und 8,60 statt 7,99%). Die Säure wurde darum in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform behandelt; sie nahm bis zur bleibenden Gelbfärbung nur ca. 63% der berechneten Menge auf. Die Chloroformlösung wurde nun im Vakuum destilliert, und nach dem Verjagen des Chloroforms teilten sich zwei Fraktionen ab:

$\alpha$) Sdp.$_{0.1\ mm}$ 67°, 3,6 g; $\beta$) Sdp.$_{0,05\ mm}$ 139—141°, 13,8 g.

Fraktion $\alpha$) erwies sich als Cyclo-hexancarbonsäure = Hexahydro-benzoesäure (VIII); Sdp.$_{14\ mm}$ 120°[2]), Smp. 28 bis 29°[3]).

4,015; 4,745 mg Subst. gaben 9,635; 11,375 mg $CO_2$ und 3,485; 4,080 mg $H_2O$
0,2318 g Subst. verbrauchten 18,21 cm³ 0,1-n. NaOH

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{12}O_2$ | Ber. C 65,58 | H 9,44% | Äquiv.-Gew. | 128,09 |
| | Gef. „ 65,45; 65,38° | „ 9,71; 9,62% | „ „ | 127,3 |

[1]) *Sobecki*, B. **43**, 1040 (1910).
[2]) *Godchot*, Bl. [4] **9**, 261 (1911), Sdp.$_{14\ mm}$ 125°.
[3]) *Wallach*, A. **389**, 193 (1912), Smp. 31°.

Die Bildung des Esters dieser gesättigten Säure bei der Elektrolyse des trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylesters erinnert an die Bildung von Methan bei der Acetat-Elektrolyse[1]); oder, um im Rahmen der *Brown-Walker*'schen Synthese zu bleiben, an die Bildung von Buttersäure-äthylester neben Crotonsäure-äthylester bei der Elektrolyse der Salze des Äthyl-malonsäure-monoäthylesters[2]).

Fraktion $\beta$) erstarrte bald; aus 95-proz. Ameisensäure umkrystallisiert schmolzen die Krystalle bei 83—85°[3]).

0,1710 g Subst. gaben 0,2250 g AgBr

$C_7H_{10}O_2Br_2$ Ber. Br 55,90 Gef. Br 55,99%

Durch die Bildung dieses Dibromids, 3,4-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure (VII), ist bewiesen, dass die Hauptmenge der Fraktion $\alpha$), wie von Anfang an vermutet, aus dem Methylester der Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure (V) besteht.

Anhangsweise sei hier erwähnt, dass wir in der kleinen Fraktion b) auf Cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) sowie auf Cyclo-hexanon-(4)-carbonsäure-(1) fahndeten, aber ohne Erfolg: wir fanden nur die Bestandteile von Fraktion 1) sowie trans-Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester II, der offenbar im Verlauf der Elektrolyse durch totale Veresterung des angewandten Monomethylesters in der absolut-methylalkoholischen Lösung entstanden war. Eine weitere Menge, 2,2 g, des Dimethylesters fanden wir ferner beim Umkrystallisieren der festen Fraktionen c)—f) aus Petroläther in den Mutterlaugen; er zeigte den Sdp.$_{0,01\ mm}$ 75—81°, den Smp. und Misch-Smp. 71°, in Übereinstimmung mit den Angaben in den Abschnitten 2 und 3.

## 6. Di-cyclo-hexyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester (III) und Di-cyclo-hexyl-dicarbonsäure-(4,4') (IV) (Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4')).

Die Fraktionen c)—f) wurden zuerst jede für sich wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert, und dann die Fraktionen vom gleichen Schmelzpunkt vereinigt. So wurden schliesslich einheitliche und glatt schmelzende Prismen vom Smp. 100—101° gewonnen.

4,790; 4,065 mg Subst. gaben 11,905; 10,115 mg $CO_2$ und 4,025; 3,475 mg $H_2O$

$C_{16}H_{26}O_4$ Ber. C 68,04 H 9,28%

Gef. „ 67,78; 67,86 „ 9,40; 9,56%

Die Analyse beweist, dass der Dimethylester der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4') vorliegt und dass somit die erwartete Synthese geglückt ist; es hat sich damit von Neuem erwiesen, dass die hydroaromatischen Säuren in ihrem Verhalten bei der Elektrolyse den Fettsäuren gleichen.

Der Ester ist leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther.

Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4'). Durch 4-stündiges Verseifen des Esters mit wässrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gewannen wir eine

[1]) *O. J. Walker, N. Shukla*, Faraday **27**, 35 (1931).

[2]) *A. Crum Brown* und *J. Walker*, A. **274**, 60 (1893).

[3]) *W. J. Perkin* jr. und *G. Tattersall* geben als Smp. der 3,4-Dibrom-cyclo-hexan-carbonsäure 86° an, Soc. **91**, 480 (1907).

weisse feinpulverige, in Wasser, auch in heissem, schwer lösliche Säure; man fällt sie aus der siedenden Alkalisalzlösung durch Schwefelsäure aus und saugt noch heiss ab, wobei noch vorhandene Hexahydro-terephtalsäure ins Filtrat geht. Zum Krystallisieren eignet sich am besten Eisessig; aber auch aus diesem Lösungsmittel erhält man nur kleine tafelförmige Kryställchen. Derartige Präparate zeigen keinen glatten Schmelzpunkt, oberhalb 200° beginnt eine mit Braunfärbung verknüpfte Zersetzung, und bei 245—250° schmilzt der Stoff zusammen. Trotzdem entspricht die Zusammensetzung genau der Formel $C_{14}H_{22}O_4$.

4,125; 3,935 mg Subst. gaben 9,985; 9,530 mg $CO_2$ und 3,265; 3,050 mg $H_2O$
0,1017 g Subst. verbrauchten 8,021 cm³ 0,1-n. NaOH

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{22}O_4$ | Ber. C 66,10 | H 8,72% | Äquiv.-Gew. | 127,086 |
| | Gef. „ 66,02; 66,05 | „ 8,85; 8,67% | „ „ | 126,8 |

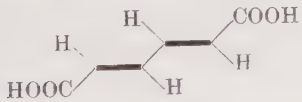
Die Säure ist in Wasser schwer löslich; bei 21° löst 1 Liter Wasser 0,014 g, bei 93° 0,19 g; ähnlich schwer löslich ist sie in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther, ziemlich leicht dagegen in Methyl- und Äthylalkohol.

Das Bariumsalz der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′) krystallisiert aus wässriger Lösung in hübschen feinen Nädelchen, die eine Molekel Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° wieder verlieren.

0,1600 g Subst. verloren bei 100° 0,0074 g $H_2O$ und gaben 0,0908 g $BaSO_4$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{20}O_4Ba + H_2O$ | Ber. $H_2O$ 4,42 | Ba 33,65% | |
| | Gef. „ 4,62 | „ 33,40% | |

Die gut stimmenden Analysen und das eigentümliche Verhalten bei der Schmelzpunkt-Bestimmung stehen in einem gewissen Widerspruch zueinander. Es ist aber zu berücksichtigen, dass eine Säure vom Bau der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′), ähnlich wie Muconsäure[1]), drei geometrische Isomere besitzen muss, und dass wir vermutlich zunächst ein Isomeren-Gemisch vor uns haben. Um das beständigste Isomere, die trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′) zu gewinnen, erhitzten wir auf




(der starke Strich bedeutet den Cyclohexanring)

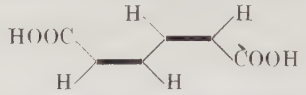
Rat von Prof. Dr. *H. Rupe* die Säure vom Smp. (200 ) 245 254° im Einschmelzrohr mit konz. Salzsäure 3 Stunden lang auf 180°. Die umgelagerte, zunächst schwach grau gefärbte Säure wurde in heissem Eisessig gelöst und in der Siedehitze durch Zusatz von wenig Wasser zum Krystallisieren gebracht: sehr kleine, gedrungene Täfelchen. Der Schmelzpunkt liegt nun bedeutend höher, bei ca. 345°, aber die Zusammensetzung ist unverändert.

[1]) *R. Behrend* und *G. Herger*, A. **418**, 294 (1919); *J. Boëseken* und *G. Slooff*, Proc Kon. Ak. Wetensch. Amsterdam **32**, 1043 (1929), C. **1930**, 1, 1286.

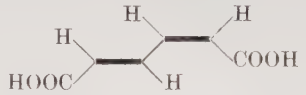
3,148; 3,968 mg Subst. gaben 7,610; 9,575 mg $CO_2$ und 2,580; 3,295 mg $H_2O$
0,0478 g Subst. verbrauchten 3,740 cm³ 0,1-n. NaOH

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{22}O_4$ | Ber. C 66,10 | H 8,72% | Äquiv.-Gew. | 127,086 |
| | Gef. „ 65,93; 65,81 | „ 9,16; 9,29% | „ „ | 127,7 |

Die Löslichkeit der trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′) ist noch geringer als die Löslichkeit des zuerst erhaltenen Präparates; in kaltem Wasser ist die trans-trans-Säure praktisch unlöslich, in siedendem nur zu 0,08 g im Liter. Ob das ersterhaltene Präparat vom Smp. 245 250° ein einzelnes Isomeres, z. B. die cis-cis-Form vorstellt, wagen wir nicht zu entscheiden: wir halten es




für wahrscheinlicher, dass ein Gemisch der drei möglichen Isomeren unter Einschluss der cis-trans-Form vorliegt.




trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′)-dimethylester.

Dargestellt aus der bei 345° schmelzenden Säure durch Erhitzen mit Methylalkohol und Schwefelsäure krystallisierte dieser Ester in prächtigen langen Nadeln aus Petroläther; der Schmelzpunkt lag nun, im Gegensatz zu dem aus den Elektrolysenprodukten auskrystallisierten Ester, bei 117°. Der Ester löst sich wie der niedrig schmelzende leicht in Methylalkohol, Chloroform und Benzol, nur schwer dagegen in kaltem Petroläther.

4,290; 4,180 mg Subst. gaben 10,705; 10,430 mg $CO_2$ und 3,620; 3,490 mg $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{26}O_4$ | Ber. C 68,04 | H 9,28% | |
| | Gef. „ 68,06; 68,05 | „ 9,44; 9,34% | |

Beim Umkrystallisieren der Fraktionen e) f) gewannen wir als schwerst löslichen Anteil noch eine kleine Menge Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′)-dimethylester. Er schmolz auch bei 117°, wie der eben beschriebene Dimethylester der trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′); auch der Misch-Smp. lag bei 117°.

4,410; 3,900 mg Subst. gaben 11,095; 9,825 mg $CO_2$ und 3,800; 3,320 mg $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{26}O_4$ | Ber. C 68,04 | H 9,28% | |
| | Gef. „ 68,60; 68,71 | „ 9,63; 9,52% | |

Beim Verseifen gab dieser Ester die trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′) vom Smp. 345°. Demnach entsteht bei der Elektrosynthese unmittelbar teilweise der trans-trans-Ester.

Allein damit sind die Ausbeuten am Ester der synthetischen Säure noch nicht erschöpft.

Um die Mutterlaugen von der Krystallisation der Fraktionen c) bis f) richtig trennen zu können, wurden sie, nachdem weitere Krystallisationen keine einheitlich schmelzenden Fraktionen mehr ergeben wollten, von Neuem im Vakuum unter 0,01 mm destilliert. Dabei erhielten wir eine erste Fraktion vom Sdp.$_{0,01\ mm}$ 75—81°, die nach dem Umkrystallisieren bei 71° schmolz und sich als Dimethylester der trans-Hexahydro-terephtalsäure erwies: sie ist weiter oben unter Fraktion 2) erwähnt worden.

Die Hauptmenge, 15 g, siedete indes höher; sie wurde mit methylalkoholischem Kali verseift, und lieferte 12,5 g eines Isomerengemisches der Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4'), das seinerseits bei 210° zu erweichen begann, um bei 345° durchzuschmelzen.

4,215; 3,965 mg Subst. gaben 10,190; 9,600 mg $CO_2$ und 3,305; 3,125 mg $H_2O$

$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. C 66,10 H 8,72%

Gef. „ 65,93; 66,03 „ 8,77; 8,82%

Durch Umlagerung mit konz. Salzsäure bei 180° im Einschmelzrohr liess sich auch aus diesem Isomerengemisch die einheitliche trans-trans-Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4') vom Smp. ca. 345° darstellen, die mit dem oben beschriebenen Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Die Ausbeuten an den Hauptprodukten sind folgende: aus 100 g trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester entstanden als Elektrolysenprodukt 73,5 g Ester, und daraus wurden gewonnen: 18,0 g Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylester, (32,5%), 21 g Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (38,3%), 12,3 g Cyclo-hexan-carbonsäure-methylester (22,1%) und 5,5 g trans-Hexahydro-terephtalsäure-dimethylester (7,1%). Die eingeklammerten Zahlen entsprechen dem Anteil des Ausgangsstoffs, der der betreffenden Reaktion anheimfiel, unter der Annahme, dass sich die Verluste gleichmässig auf die verschiedenen Produkte verteilen.

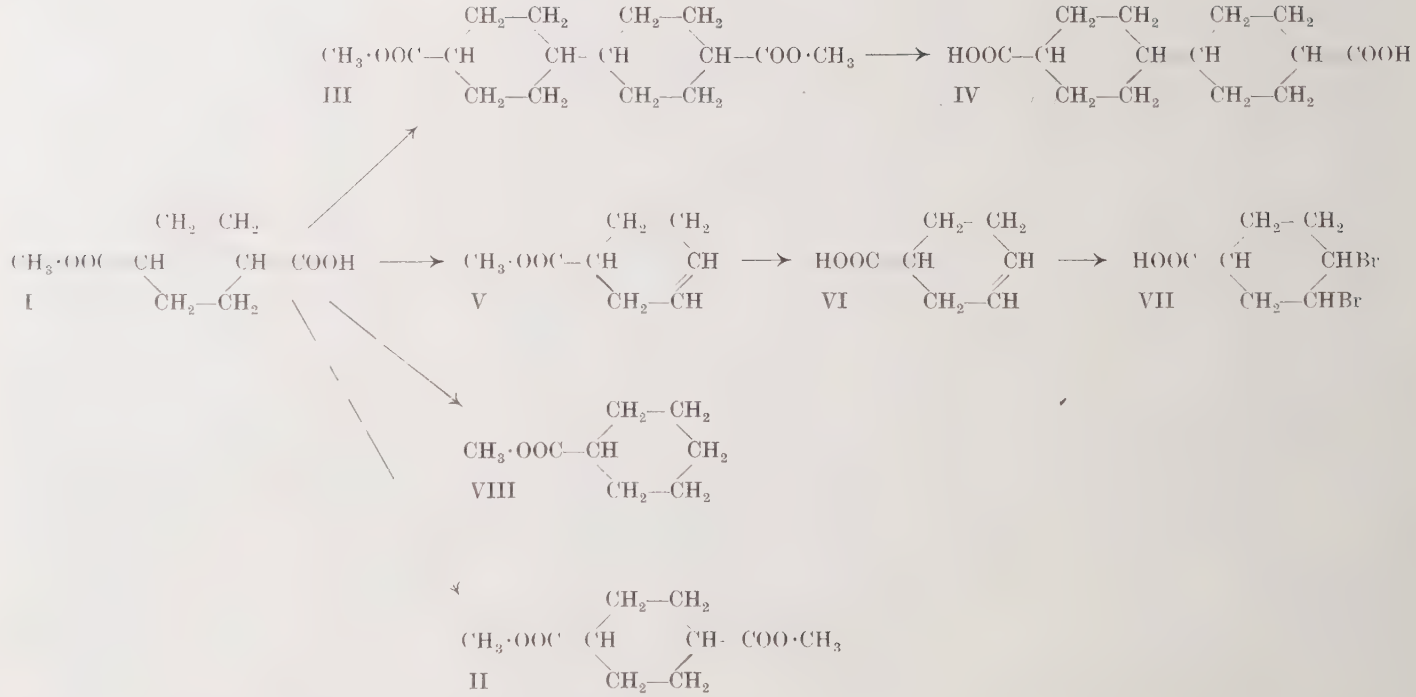
## 7. Zusammenfassung und Schluss.

In Tabelle II stellen wir die Produkte der Elektrolyse formelmässig mit dem Ausgangsstoff zusammen.

Durch die vorliegende Untersuchung ist erwiesen, dass sich der hydroaromatische trans-Hexahydro-terephtalsäure-monomethylester I, in methylalkoholischer Lösung mit dem Kaliumsalz gemischt, mit beträchtlicher Ausbeute zur Elektrosynthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker* eignet[1]), unter Bildung des Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4')-dimethylesters III. Als Nebenprodukte entstehen die Ester der entsprechenden einbasischen ungesättigten

[1]) Nach Abschluss unserer Versuche erschien eine Abhandlung von Miss *A. R. Murray* und *T. W. J. Taylor*, Soc. **1937**, 1450 über Synthese der α,α'-Di-cyclo-hexyl-bernsteinsäure durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Cyclo-hexyl-malonsäure-monoäthylesters, wobei ebenfalls, mit 17% Ausbeute, zwei Cyclo-hexylkerne, wenngleich nicht unmittelbar, zusammengeschweisst werden.

Tabelle II.



Säure, der Cyclo-hexen-(3)-carbonsäure-(1) V, sowie der entsprechenden gesättigten Cyclo-hexan-carbonsäure VIII, während ein Teil des Ausgangsstoffs sich in der methylalkoholischen Lösung in den Dimethylester II umwandelt.

Die Dodekahydro-diphenyl-dicarbonsäure-(4,4′) bildet verschiedene geometrische Isomere, die zunächst als Gemisch erhalten werden, während durch Umlagerung mit Salzsäure in der Hitze das einheitliche, höchst schmelzende und schwerst lösliche trans-trans-Isomere entsteht.

## Curriculum vitae.

Am 29. März 1911 wurde ich, Theodor Holbro, von Basel, als Sohn des Viktor Holbro, Lehrer, und dessen Gattin Maria geb. Müller in Riehen geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule in Riehen besuchte ich die Untere und die Obere Realschule in Basel und erwarb im Frühjahr 1930 das Maturitätszeugnis.

Darauf begann ich meine Chemiestudien unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand Ende Juni 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Wintersemester 1933/34 bis Mitte Wintersemester 1934/35 arbeitete ich auf dem Gebiet der organischen Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe und legte im Dezember 1934 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im August 1937 in seinem Privatlaboratorium ihren Abschluss fand.

Vom Sommersemester 1931 bis zum Sommersemester 1933 war ich Assistent in den Vorlesungen über anorganische Experimentalchemie, analytische Chemie und Elektrochemie. Seit dem 1. Oktober 1935 bin ich Unterrichtsassistent der Anstalt für Anorganische Chemie, nachdem ich schon im vorhergehenden Sommersemester als Hilfsassistent tätig war.

Meine Teilexamina in Experimentalphysik (Juni 1932), Physikalische Chemie (Mai 1933) und Nationalökonomie (April 1934), bestand ich bei den Herren Professoren A. Hagenbach, A. L. Bernoulli und E. Salin. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, A. Hagenbach, F. Leuthardt, H. Ritschl, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, L. Zehnder und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für sein mir bewiesenes Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aussprechen.